

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-025528

(43)Date of publication of application : 27.01.1998

(51)Int.Cl.

C22C 19/00
H01M 4/38

(21)Application number : 08-314521

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP

(22)Date of filing : 26.11.1996

(72)Inventor : WADA MASAHIRO
TAKIZAWA YOSHIO

(30)Priority

Priority number : 08114763 Priority date : 09.05.1996 Priority country : JP

(54) HYDROGEN STORAGE ALLOY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hydrogen storage alloy increased in hydrogen-absorbing and- releasing velocity and showing excellent initial activation at the time of practical use.

SOLUTION: The hydrogen storage alloy is constituted of an Ni-base alloy having an overall composition consisting of, by weight, 32-38% of rare earth elements composed essentially of La and/or Ce, 0.1-17% Co, 0.5-3.5% Al, 0.5-10% Mn, 0.005-0.5% hydrogen, and the balance Ni with inevitable impurities and also having a structure where fine hydrides of rare earth elements are dispersedly distributed by 0.5-20 area % in a matrix having CaCu5 type crystal structure.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration] abandonment

[Date of final disposal for application] 24.10.2001

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-25528

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月27日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 19/00			C 2 2 C 19/00	F
H 0 1 M 4/38			H 0 1 M 4/38	A

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-314521

(22) 出願日 平成8年(1996)11月26日

(31) 優先権主張番号 特願平8-114763

(32) 優先日 平8(1996)5月9日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72) 発明者 和田 正弘

埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱マテリ

アル株式会社総合研究所内

(72) 発明者 滝沢 与司夫

埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱マテリ

アル株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 富田 和夫 (外1名)

(54) 【発明の名称】 水素吸蔵合金

(57) 【要約】

【課題】 水素吸収放出速度が速く、かつ実用に際してすぐれた初期活性化を示す水素吸蔵合金を提供する。

【解決手段】 水素吸蔵合金を、重量%で、Laおよび/またはCeを主体とする希土類元素：32～38%、Co：0.1～17%、Al：0.5～3.5%、Mn：0.5～10%、水素：0.005～0.5%を含有し、残りがNiと不可避不純物からなる全体組成を有し、かつCaCu₂型結晶構造を有する素地に微細な希土類元素水素化物が0.5～20面積%の割合で分散分布した組織をもったNi基合金で構成する。

【特許請求の範囲】

Laおよび／またはCeを主体とする希土類元素：32～38％、
Co：0.1～17％、
Mn：0.5～10％、

を含有し、残りがNiと不可避不純物からなる全体組成を有し、かつCaCu₂型結晶構造をもった素地に微細な希土類元素水素化物が0.5～20面積％の割合で分散分布した組織を有するNi基合金で構成したことを特徴とする水素吸蔵合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、水素吸収および放出速度がきわめて速く、かつ例えば電池の電極などと※

Laおよび／またはCeを主体とする希土類元素：33.2％、
Co：9.8％、
Mn：5.2％、

を含有し、残りがNiと不可避不純物からなる換算組成を有し、かつCaCu₂型結晶構造の単相組織を有するNi基合金からなるものである。また、一般に水素吸蔵合金は、所定の成分組成を有する合金溶湯を調製し、インゴットに鑄造することによって製造され、これを例えば電池の電極として実用に供するに際しては、必要に応じて前記インゴットに真空または不活性ガスの非酸化性雰囲気中、900～1050℃の範囲内の所定温度に所定時間保持の条件で均質化熱処理を施し、さらに前記の鑄造ままの状態、あるいは前記均質化熱処理状態のインゴットを、通常の機械的粉砕により所定粒度の粉末とするか、あるいは加圧水素中、10～200℃の範囲内の所定温度に加熱の水素吸収と、真空排気による水素放出からなる水素化粉砕によって粉末とされている。さらに、水素吸蔵合金を、例えば電池の電極に適用する場合には、水素吸蔵合金が組込まれた前記電極が使用初めから充分な放電容量をもつようにするために、予め加圧水素雰囲気中に所定時間保持の条件で初期活性化が行なわれ、この初期活性化が行なわれた状態で実用に供されるものである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】一方、近年、水素吸蔵合金が多く適用されている電池やヒートポンプなどの高出力化および高性能化、さらに省エネ化に対する要求は★40

Laおよび／またはCeを主体とする希土類元素：32～38％、
Co：0.1～17％、
Mn：0.5～10％、

を含有し、残りがNiと不可避不純物からなる組成、およびCaCu₂型結晶構造を有する素地に微細な希土類元素水素化物が0.5～20面積％の割合で分散分布した組織をもったNi基合金で構成された、水素吸収放出速度が速く、かつ初期活性化のすぐれた水素吸蔵合金に特徴を有するものである。

【0006】つぎに、この発明の水素吸蔵合金におい

* * 【請求項1】 重量％で、

La：0.5～3.5％、
水素：0.005～0.5％、

※して実用に供するに際してはすぐれた初期活性化を発揮する水素吸蔵合金に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、一般に水素吸蔵合金として数多くのものが提案されているが、中でも平成6年11月に名古屋市で開催された第35回電池討論会（講演要旨集第369頁）で発表された水素吸蔵合金は、特に電池の電極用として注目されている。この水素吸蔵合金は、重量％で（以下、％の表示は重量％を示す）、

Al：1.9％、

★強く、これに伴ない、水素吸蔵合金には上記従来水素吸蔵合金における水素吸収放出速度よりも一段と速い水素吸収放出速度と共に、より短時間での初期活性化が強く望まれている。

【0004】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者等は、上述のような観点から、上記のNi基合金からなる従来水素吸蔵合金に着目し、これの水素吸収放出速度および初期活性化の向上をはかるべく研究を行なった結果、上記の鑄造し状態あるいは均質化熱処理状態のインゴットからなる従来水素吸蔵合金に、水素雰囲気中、600～950℃、望ましくは700～900℃の範囲内の所定の温度に所定時間保持後冷却の条件で水素化熱処理を施すと、この結果の合金は、CaCu₂型結晶構造の素地に微細な希土類元素水素化物が分散分布した組織をもつようになり、この希土類元素水素化物は、その割合が0.5～20面積％である場合、放電容量を損なうことなく、水素吸収および水素放出を著しく促進する触媒作用を発揮することから、上記従来水素吸蔵合金に比して一段と速い速度での水素吸収および水素放出が可能となり、かつ初期活性化の著しい促進がはかれるようになるという研究結果を得たのである。

【0005】この発明は、上記の研究結果に基づいてなされたものであって、

Al：0.5～3.5％、
水素：0.005～0.5％、

て、これを構成するNi基合金の組成および希土類元素水素化物の割合を上記の通りに限定した理由を説明する。

(a) Laおよび／またはCeを主体とする希土類元素

これらの希土類元素は、Niと共に水素吸蔵作用を有するCaCu₂型結晶構造の素地を形成すると共に、水素

吸収放出速度の促進および初期活性化の向上に寄与する希土類元素水素化物を形成するが、その含有量が32%未満でも、またその含有量が38%を超えても放電容量が低下するようになることから、その含有量を32~38%、望ましくは33~35%と定めた。

【0007】(b) Co

Co成分には、素地に固溶して、水素の吸収放出時の体積の膨張収縮を抑制し、もって合金の微粉化を防止し、使用寿命の延命化に寄与する作用があるが、その含有量が0.1%未満では、前記作用に所望の効果が得られず、一方その含有量が17%を超えると、放電容量および初期活性化作用に低下傾向が現れるようになることから、その含有量を0.1~17%、望ましくは6~12%と定めた。

【0008】(c) Al

Al成分には、素地に固溶して、これの耐食性を向上させる作用があるが、その含有量が0.5%未満では所望の耐食性向上効果が得られず、一方その含有量が3.5%を超えると放電容量が低下するようになることから、その含有量を0.5~3.5%、望ましくは1~2%と定めた。

【0009】(d) Mn

Mn成分には、素地に固溶して、これの平衡水素解離圧を低下させ、もって放電容量の拡大に寄与する作用があるが、その含有量が0.5%未満では所望の放電容量拡大効果が得られず、一方その含有量が10%を超えると、放電容量に低下傾向が現れるようになることから、その含有量を0.5~10%、望ましくは1~4.5%と定めた。

【0010】(e) 水素および希土類元素水素化物
水素は、高温での水素化熱処理で優先的に希土類元素と結合して、水素吸収放出速度および初期活性化の向上に寄与する希土類元素水素化物を形成するが、その含有量が0.005%未満では、前記希土類元素水素化物の割合が0.5面積%未満となり、これのもつ作用効果を十分に発揮することができず、一方その含有量が0.5%を超えると、前記希土類元素水素化物の割合も20面積%を超えて多くなり過ぎてしまい、この結果放電容量が急激に低下するようになることから、その含有量を0.005~0.5%、望ましくは0.01~0.2%と定め、この結果として素地に微細に分散分布する希土類元素水素化物の割合が0.5~20面積%、望ましくは0.7~9面積%となるようにした。

【0011】

【発明の実施の形態】つぎに、この発明の水素吸蔵合金を実施例により具体的に説明する。通常の高周波誘導溶解炉にて、原料としてそれぞれ99.9%以上の純度をもったNi、La、Ce、Co、Al、およびMn、さらにミッシュメタルを用い、真空中で溶解して、所定の組成をもったNi基合金溶湯を調製し、水冷銅鑄型に鑄

造してインゴットとし、このインゴットに、真空中、850~1050℃の範囲内の所定温度に10時間保持の条件で均質化熱処理を施し、さらに引続いて1~1.2気圧の範囲の圧力の水素雰囲気とし、この水素雰囲気中に室温で1時間保持した後、昇温を開始して600~950℃の範囲内の所定温度に加熱し、この温度に1時間保持してから300℃以下の温度に冷却後、真空雰囲気中に6時間保持の条件で水素化熱処理を施すことにより、いずれも200mesh以下の粒度をもった粉末状にして、それぞれ表1、2に示される成分組成をもった本発明水素吸蔵合金（以下、本発明合金という）1~22をそれぞれ製造した。また、比較の目的で、合金溶湯の組成を表2に示される通りとし、かつ均質化熱処理後の水素化熱処理を行わず、これに代わって、压力容器に封入し、水素雰囲気圧力：8気圧、加熱温度：200℃、保持時間：1時間の条件での水素吸収と、真空排気による水素放出からなる水素化粉碎を行って200mesh以下の粒度を有する粉末とする以外は同一の条件で従来水素吸蔵合金（以下、従来合金という）を製造した。この結果得られた水素吸蔵合金について、その組織を走査型電子顕微鏡（倍率：5万倍）、透過型電子顕微鏡（倍率：5万倍）、および粉末X線回析装置を用いて観察したところ、本発明合金1~22は、いずれもCaCu₂型結晶構造を有する素地に微細な希土類元素水素化物が分散分布した組織を示し、この希土類元素水素化物の割合（面積率）を測定したところ、それぞれ表1、2に示される結果を示し、かつ前記素地がCaCu₂型結晶構造をもつこと、並びに前記素地に分散分布するのが希土類元素水素化物であることを、X線回析パターンにより確認した。さらに従来合金についても観察したところ、CaCu₂型結晶構造の単相組織をもつことが確認された。

【0012】つぎに、上記の本発明合金1~22および従来合金について、それぞれ水素吸収速度と水素放出速度の測定をJIS・H7202の「水素吸蔵合金の水素化速度試験測定法」にもとづき、以下に示す条件で行った。まず、水素吸収速度については、図1に概略説明図で示される通り、(a) 合金粉末を浴（油または水）に浸漬した容器内に封入し、前記浴の温度を200℃に保持した状態で、弁Vb：閉、弁VaおよびVc：開として水素ボンベから加圧水素を系内に導入し、系内を30気圧とした時点で弁Va：閉とし、系内の圧力が一定圧力に降下する（合金粉末による水素吸収完了）まで放置して合金粉末の初期活性化を行ない、(b) 系内の圧力が一定圧力（約20気圧程度）に降下した時点で弁Vb：開とし、真空ポンプで系内を10⁻²トルの真空雰囲気とした後、浴温を20℃とし、弁VbおよびVc：閉、弁Va：開にして容器を除く系内に水素を導入し、その圧力が30気圧となった時点で弁Va：閉、弁Vc：開とし、この状態で系内の時間に対する圧力降下を

測定し、この結果の圧力降下曲線から合金粉末の水素吸蔵量が80%になった時点の水素吸蔵量とそれまでに要した時間を求め、 $(80\% \text{吸蔵時の水素吸蔵量}) \div (80\% \text{水素吸蔵に要した時間})$ を算出し、この値を水素吸収速度とした。

【0013】また、水素放出速度については、上記の水素吸収速度測定後の状態、すなわち弁VaおよびVb：閉、弁Vc：開であって系内の圧力が一定圧（通常20気圧前後）となった状態で、浴温を100～300℃の範囲内の合金粉末の水素放出適正温度、例えば120℃とした後、弁Vb：開、弁Vc：閉として容器を除く系内を10⁻²トルに排気し、ついで弁Vb：閉、弁Vc：開とした状態で、系内の時間に対する圧力上昇を測定し、この結果の圧力上昇曲線から合金粉末の水素放出量が80%になった時点の水素放出量とそれまでに要した時間を求め、 $(80\% \text{放出時の水素放出量}) \div (80\% \text{水素放出に要した時間})$ を算出し、この値を水素放出速度とした。これらの結果を表3に示した。

【0014】さらに、上記本発明合金1～22および従来合金について、初期活性化を評価する目的で、以下に詳述する通り、これを電池に負極の活物質として組み込み、前記電池が最大放電容量を示すに至るまで、これに充放電を繰り返し施し、前記最大放電容量の97%に相当する放電容量を示すまでの充放電回数を測定した。すなわち、上記本発明合金1～22および従来合金のそれぞれに、導電剤として酸化第一銅(Cu₂O)、結着剤としてポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、および増粘剤としてカルボキシルメチルセルロース(CMC)を加えてペースト状とした後、95%の気孔率を有*

*する市販の多孔質Ni焼結板に充填し、乾燥し、加圧して、平面寸法：30mm×40mm、厚さ：0.40～0.43mmの形状（前記活物質粉末充填量：約1.8g）とし、これの一边にリードとなるNi薄板を溶接により取り付けて負極を形成し、一方正極は、活物質としてNi(OH)₂を用い、これに導電剤として一酸化コバルト(CoO)、結着剤としてポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、および増粘剤としてカルボキシルメチルセルロース(CMC)を加えてペースト状とし、これを上記多孔質Ni焼結板に充填し、乾燥し、加圧して、平面寸法：30mm×40mm、厚さ：0.71～0.73mmの形状とし、同じくこれの一边にNi薄板を取り付けることにより形成し、ついで、上記負極の両側に、それぞれポリプロピレンポリエチレン共重合体のセパレータ板を介して上記正極を配置し、さらに前記正極のそれぞれの外面から活物質の脱落を防止する目的で塩化ビニール製の保護板ではさんで一体化し、これを塩化ビニール製のセルに装入し、前記セルに電解液として28%KOH水溶液を装入することにより電池を製造した。ついで、上記電池に、充電速度：0.25C、放電速度：0.25C、充電電流量：負極容量の135%の条件で充放電を行ない、前記充電と放電を充放電1回と数え、前記電池が最大放電容量を示すに至るまで前記充放電を繰り返し行なった。表3に、この結果測定された最大放電容量を示すと共に、前記最大放電容量の97%の放電容量を示すに要した充放電回数を示し、これによって初期活性化を評価した。

【0015】

【表1】

種 別		成 分 組 成 (重量%)									希土類元素
		希 土 類 元 素				Co	Al	Mn	水素	Ni+	水素化合物 (面積%)
		La	Ce	Pr	Nd						
本 発 明 合 金	1	27.6	0.90	1.31	2.24	6.85	0.53	3.73	0.005	残	0.52
	2	28.8	0.93	1.36	2.32	6.88	1.26	3.85	0.056	残	2.89
	3	28.8	0.97	1.42	2.42	6.91	1.30	3.77	0.189	残	8.09
	4	28.6	0.93	1.36	2.32	4.14	1.36	3.84	0.050	残	2.66
	5	28.4	0.83	1.46	2.59	8.36	1.20	3.80	0.062	残	3.11
	6	28.5	0.90	1.40	2.43	11.23	1.34	3.85	0.056	残	2.87
	7	28.5	0.93	1.36	2.32	14.22	1.19	3.79	0.048	残	2.58
	8	28.3	0.83	1.46	2.58	16.98	1.15	3.76	0.058	残	2.96
	9	28.4	0.89	1.39	2.42	6.91	0.51	3.77	0.076	残	3.67
	10	28.8	0.94	1.37	2.34	6.87	2.13	3.85	0.042	残	2.35

【0016】

【表2】

種 別		成 分 組 成 (重量%)									希土類元素 水素化合物 (重量%)
		希 土 類 元 素				Co	Al	Mn	水素	Ni + 不 純 物	
		La	Ce	Pr	Nd						
本 発 明 合 金	11	28.5	0.84	1.47	2.61	6.89	3.48	3.53	0.008	残	0.92
	12	28.7	0.80	1.40	2.44	6.93	1.21	0.52	0.065	残	4.03
	13	28.7	0.83	1.36	2.33	6.92	1.35	1.95	0.065	残	3.25
	14	28.4	0.83	1.46	2.60	6.85	1.33	6.14	0.060	残	3.05
	15	28.3	0.89	1.39	2.41	6.86	1.19	7.90	0.030	残	1.86
	16	28.4	0.92	1.35	2.31	6.91	1.16	9.97	0.027	残	1.77
	17	28.6	0.93	1.36	2.32	9.73	1.85	5.30	0.030	残	1.87
	18	23.4	8.88	0.63	2.50	6.93	1.17	3.84	0.073	残	3.57
	19	17.9	9.34	1.84	4.31	6.93	1.31	3.87	0.060	残	3.07
	20	10.0	16.1	1.47	5.81	6.88	1.20	3.83	0.058	残	2.98
	21	7.9	20.9	1.77	7.17	0.12	1.18	3.79	0.441	残	17.94
	22	7.3	19.3	1.64	6.63	1.80	1.25	3.82	0.198	残	8.42
従来合金		28.6	0.93	1.36	2.33	9.75	1.91	5.19	—	残	—

【0017】

* * 【表3】

種 別		水素吸収速度 (重量%/秒)	水素放出速度 (重量%/秒)	最大放電容量 (mAh/g)	充放電回数 (回)
本 発 明 合 金	1	0.28	0.25	357	5
	2	0.31	0.27	362	3
	3	0.33	0.30	355	2
	4	0.28	0.26	366	2
	5	0.30	0.27	361	3
	6	0.29	0.27	358	4
	7	0.29	0.26	353	5
	8	0.30	0.27	349	5
	9	0.31	0.27	366	2
	10	0.30	0.26	360	3
	11	0.28	0.25	351	4
	12	0.29	0.27	354	4
	13	0.30	0.27	358	3
	14	0.30	0.27	362	2
	15	0.29	0.26	361	2
	16	0.30	0.26	357	2
	17	0.29	0.26	349	3
	18	0.29	0.27	359	3
	19	0.30	0.27	356	3
	20	0.30	0.27	353	4
	21	0.35	0.37	351	2
	22	0.33	0.30	359	2
従来合金		0.18	0.16	345	11

【0018】

【発明の効果】表1～3に示される結果から、本発明合金1～22は、いずれも従来合金と同等の放電容量を示し、かつCaCu₂型結晶構造を有する素地に微細な希

土類元素水素化物が分散分布した組織を有し、この希土類元素水素化物の作用で、水素吸収放出速度が相対的にきわめて速いものとなり、かつ初期活性化も著しく促進されるようになるのに対して、従来合金においては、組

織がCaCu、型結晶構造の単相だけからなるので、水素吸収放出速度は希土類元素水素化物が存在しない分だけ相対的に遅くならざるを得ず、かつ初期活性化も遅いものとなることが明らかである。上述のように、この発明の水素吸蔵合金は、水素吸収および放出速度がきわめて速く、かつ実用に際してはすぐれた初期活性化を示す*

* ので、水素吸蔵合金が適用されている各種機械装置の高出力化および高性能化、さらに省エネ化に大いに寄与するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】水素吸蔵合金の水素吸収放出速度を測定するのに用いた装置の概略説明図である。

【図1】

